Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.

Ueber die Reaktion der Säurechloride mit Diazomethan.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der Philosophischen Doktorwürde

bei der

Philosophischen Fakultät

der

Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

vorgelegt von

Joachim Amende.

Promotion: 26. November 1930.

BRESLAU 1929.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Gedruckt mit Genehmigung der Hohen Philosophischen Fakultät
der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität Breslau.

Rigorosum: 13. November 1929.

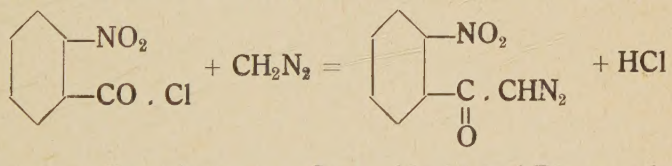
Referent: Professor Dr. Fritz Arndt
Correferent: Professor Dr. Heinrich Biltz

Theoretischer Teil.

Nach Nierenstein[1]) entstehen aus Säurechloriden und Diazomethan neben dichlorierten Dioxanen ω-Chlormethylketone in guten Ausbeuten nach der Gleichung (1)

1) $\quad R \cdot CO \cdot Cl + CH_2N_2 = R \cdot CO \cdot CH_2Cl + N_2.$

Beiläufige Versuche von Staudinger[2]) schienen diese Regel zu bestätigen, wenngleich dort die Ausbeuten als schlecht bezeichnet wurden. Nach der letzten einschlägigen Arbeit von Nierenstein sollen auch m- und p-Nitrobenzoylchlorid dieser Regel folgen, während o-Nitrobenzoylchlorid nicht das Chlorketon, sondern ein mit diesem isomeres Produkt von Nierenstein als „Chlornitraldin" bezeichnet, liefern sollte. Gleichzeitig hatten Arndt, Eistert, Partale[3]) die Reaktion zwischen o-Nitrobenzoylchlorid und Diazomethan untersucht, aber im Gegensatz zu Nierenstein unter allen Versuchsbedingungen in bester Ausbeute ω-Diazo-o-nitro-acetophenon neben ganz wenig ω-Chlor-o-nitro-acetophenon erhalten. (Gl. 2.)

2) 

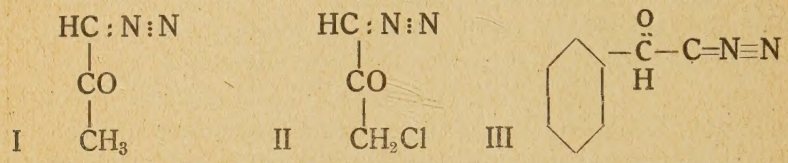
Diese Bildung von Diazoketon aus Säurechlorid und Diazomethan wurde zunächst einer Sonderstellung des o-Nitrobenzoylchlorids und zwar der Einwirkung der ortho-ständigen Nitrogruppe zugeschoben.

Meine Aufgabe bestand nun darin, allgemein die Einwirkung von Diazomethan auf Säurechloride zu untersuchen und festzustellen, in welcher Weise die Bildung des Diazoketons von der Natur des angewandten Säurechlorids abhängt.

Die von mir angestellten Versuche zeigen, daß auch andere Säurechloride wie Acetylchlorid, Chloracetylchlorid und Benzoylchlorid mit Diazomethan bei den verschiedensten Versuchsbedingungen in bester Ausbeute die entsprechenden Diazoketone und nur wenig Chlormethylketone liefern

[1]) Journ. chem. Soc. London, 107, 1491 (1915); Amer. chem. Journ. 46, 2554, (1924), 47, 1728 (1925).
[2]) Staudinger u. Mächling, B. 49, 1975 (1916).
[3]) Arndt, Eistert, Partale, B. 60, 1364 (1927).

So entstanden aus obigen Säurechloriden Diazo-aceton (I), Diazo-1-chlor-3-aceton (II) und ω-Diazo-acetophenon (III) neben wenig Chloraceton, α,α'-Dichloraceton und ω-Chloracetophenon.



Die zuerst angenommene Sonderstellung der o-Nitro-Verbindung besteht also hier bei den Säurechloriden noch weniger als bei den Aldehyden. Die Reaktion zwischen Säurechlorid und Diazomethan verläuft vielmehr allgemein nach den Gleichungen 3 und 4.

3) $R \cdot CO \cdot Cl + CH_2N_2 = R \cdot CO \cdot CHN_2 + HCl$

4) $CH_2N_2 + HCl = CH_3Cl + N_2$

Im Gegensatz zu den Angaben Nierensteins tritt also bei dieser Umsetzung der gesamte Diazomethanrest an den Säurechloridrest unter Bildung des Diazoketons zusammen, wobei nicht Stickstoff, sondern Chlorwasserstoff abgespalten wird. Die beobachtete Stickstoff-Entwicklung wird erst durch die sekundäre Reaktion (Gl. 4) zwischen dem so entstandenen Chlorwasserstoff und überschüssigem Diazomethan hervorgerufen.

Auf Grund dieser Reaktion sind nunmehr die Diazo-acetone und Diazo-acetophenone, sowie die aus ihnen erhältlichen Stoffe erheblich bequemer als bisher zugänglich. Durch Umsetzung mit verdünnter Schwefelsäure werden Ketole, durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff die Hydrazone der Keto-aldehyde, durch Einwirkung von Halogenwasserstoff bezw. Halogenen die Mono- bezw. Dihalogensubstitionsprodukte von Ketonen erhalten, und zwar eindeutig in α-Stellung zur Ketogruppe.

Bradley und Robinson[1]), die diese Reaktion von Benzoylchlorid mit Diazomethan unabhängig von mir gefunden haben und kurz nach mir veröffentlicht haben, schreiben ihr „a wide field of application" zu.

Nunmehr galt es, den Unterschied zwischen meinem allgemeinen Befunde und dem von Nierenstein zu klären. Der einzige ersichtliche Unterschied zwischen den beiderseitigen Versuchsbedingungen lag darin, daß Nierenstein gasförmiges

[1]) Bradley u. Robinson, Nature 122, 130—131 (1928).

Diazomethan, meist im Überschuß, in die Lösung des Säurechlorids eingeleitet hatte, während ich das Säurechlorid in die überschüssige aetherische Diazomethan-Lösung eintrug. Ich nahm zunächst an, daß die abweichenden Resultate Nierensteins auf dem anders geleiteten Reaktionsverlaufe beruhten, daß es von Bedeutung war, in welcher Reihenfolge die Reaktionsteilnehmer zusammentreten. So konnte das Endergebnis des Versuches möglicherweise davon abhängen, mit welcher der im Spiele befindlichen Diazoverbindungen der nach Gl. 3 entstandene Chlorwasserstoff sich unter Stickstoffentwicklung umsetzt, was, wie ich zunächst glaubte, von den Versuchsbedingungen bestimmt sein konnte. Läßt man nämlich wie bei meinen anfänglichen Versuchen das Säurechlorid allmählich zu einer Lösung von mehreren Molen Diazomethan treten, so daß letzteres stets im Überschuß ist, so fängt im wesentlichen das Diazomethan den Chlorwasserstoff ab, und das Diazoketon bleibt als Hauptprodukt erhalten. Anderseits schien es zunächst einleuchtend, daß, wenn man umgekehrt das Diazomethan allmählich zu dem Säurechlorid zutreten ließ, so daß es von dem letzteren sofort verbraucht wird, der abgespaltene Chlorwasserstoff das Diazoketon unter Bildung des Chlorketon zerstören würde, welches dann das Hauptprodukt der Reaktion bilden würde. Möglicherweise konnten sich Nierensteins abweichende Befunde auf diese Weise erklären lassen.

Zur experimentellen Prüfung dieser Frage, die an der Umsetzung zwischen Benzoylchlorid und Diazomethan vorgenommen wurde, ließ ich einerseits das Säurechlorid zu der Diazomethan-Lösung, anderseits das Diazomethan zu der Lösung des Säurechlorids treten. Aus der Menge des jeweils gebildeten ω-Chloracetophenons mußte dann zu ersehen sein, ob die Reaktion in verschiedener Weise verlaufen war, ob je nach der Reihenfolge der Zugabe der Reagenzien Diazo-acetophenon oder ω-Chloracetophenon als Hauptprodukt entstanden war. Da die vollständige Trennung der so erhaltenen Gemische von Diazo-acetophenon und ω-Chloracetophenon durch Kristallisation nicht erreicht werden konnte, arbeitete ich eine Trennungsmethode aus auf Grund der Beobachtung, daß nur Chloracetophenon, nicht aber das Diazo-acetophenon mit o-Nitrophenylhydrazin ein Hydrazon gibt.

Auf Grund dieser Versuche stellte ich einwandfrei fest, daß es für den Verlauf der Umsetzung unerheblich ist, ob das

Säurechlorid in die überschüssige Diazomethan-Lösung eingetragen wird oder ob das Diazomethan zu dem Säurechlorid tritt. In ersterem Falle setzt sich das Säurechlorid so um, daß der bei dem Zusammentritt mit Diazomethan zu Diazo-acetophenon frei werdende Chlorwasserstoff (Gl. 3) infolge der größeren Reaktionsgeschwindigkeit sofort von dem im Überschuß vorhandenen Diazomethan weggefangen wird und so der Einwirkung auf bereits entstandenes Diazo-acetophenon entzogen wird. Erst gegen Ende der Reaktion, sobald die Konzentration der Diazoverbindung gegenüber der des noch vorhandenen Diazomethans groß geworden ist, kann der noch entstehende Chlorwasserstoff das Diazo-acetophenon unter Bildung von Chloracetophenon zersetzen. Doch ist die Menge des Chlorketons gering, sie beträgt ca. 10% des Diazoketons. Tritt anderseits Diazomethan zu dem Säurechlorid, so bleibt der nach Gleichung 3 entstehende Chlorwasserstoff im Anfang, solange seine Konzentration gegenüber der des Säurechlorids gering ist, als solcher in Lösung, indem das Säurechlorid ihm in der Reaktion mit Diazomethan zuvorkommt. Später, wenn seine Konzentration auf Kosten des Säurechlorids gewachsen ist, tritt auch der Chlorwasserstoff in Reaktion und zwar infolge der größeren Reaktionsgeschwindigkeit hauptsächlich wie oben mit dem Diazomethan und nur zum kleinsten Teile mit dem bereits vorliegenden Diazoketon.

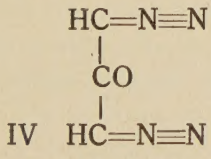
Unterbricht man aber die Zugabe von Diazomethan, sobald nur ein Mol eingetragen ist, so ist ein Teil des Diazomethans schon nach Gleichung 4 mit verbraucht, so daß noch unverändertes Säurechlorid zurückbleibt. Ein Teil des nach Gleichung 3 entstandenen Chlorwasserstoffs ist jedoch noch frei vorhanden, welcher bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes langsam einen je nach den Versuchsbedingungen wechselnden Anteil des ω-Diazo-acetophenons in ω-Chlor-acetophenon überführt, wobei eine prozentual etwas größere Menge an Chlorketon nachgewiesen werden konnte. Wurde nun bei dem gleichen Versuche sofort nach Beendigung der Reaktion in die aetherische Versuchslösung trockenes Ammoniak eingeleitet, um die sekundäre Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf die Diazoverbindung zu verhindern, so war die Menge des gebildeten Chlor-acetophenons wesentlich geringer.

Die ursprünglich aufgestellte Annahme zur Erklärung der Angaben Nierensteins konnte ich also nicht aufrechterhalten, da in allen diesen Fällen die Menge des nachgewiesenen Chlor-

ketons im Verhältnis zu der des Diazoketons gering und von den Versuchsbedingungen ziemlich unabhängig war.

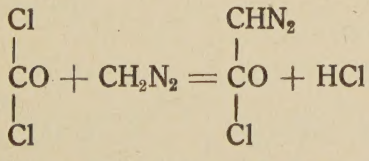
Dagegen besteht durchaus die Möglichkeit, daß die Natur und die Beständigkeit des gebildeten Diazoketons einen Einfluß auf das Endergebnis der Umsetzung ausübt. Denn zeigt der Diazostoff bei der Umsetzung mit dem bei seiner Bildung entstandenen Chlorwasserstoff eine Reaktionsgeschwindigkeit, die sich mit der des Diazomethan dem Chlorwasserstoff gegenüber vergleichen läßt, so wird er selbst größere Anteile des Chlorwasserstoffs für sich verbrauchen und dem Diazomethan entziehen. Die Menge des im Endprodukte vorhandenen Chlorketons wird also verhältnismäßig groß sein.

Dies konnte bei der Einwirkung von Diazomethan auf Chlor-acetylchlorid erwiesen werden. Hier besteht das Reaktionsprodukt aus ca. 75% Diazo-1-chlor-3-aceton und 25% α,α'-Dichlor-aceton. Es wird offenbar ein merklicher Teil des Chlorwasserstoffs, der sonst hauptsächlich von Diazomethan weggefangen wird, gleichzeitig von dem primär entstandenen Diazo-chlor-aceton zur Bildung von Dichlor-aceton verbraucht. Auch das zunächst abweichend erscheinende Verhalten von Phosgen in seiner Reaktion mit Diazomethan findet auf diese Weise seine Erklärung. Phosgen und Diazomethan geben nicht, wie man zunächst erwarten kann, 1,3-Bisdiazoaceton (IV), sondern Diazo-1-chlor-3-aceton.



IV

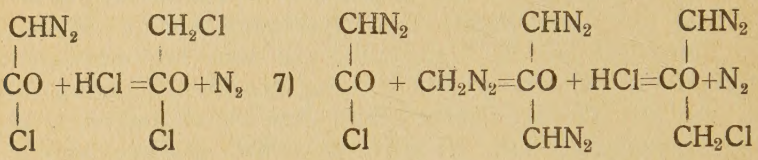
Da das Phosgen als Chlorid der Chlorameisensäure aufzufassen ist, so reagiert zunächst das Säurechlorid-Chlor mit Diazomethan unter intermediärer Bildung von $CHN_2 \cdot CO \cdot Cl$ (Gl.5), wobei das zweite Chloratom auch den Charakter eines Säurechloridchlors annimmt.



5)

Für die Erklärung des weiteren Reaktionsverlaufs bestehen nun zwei Möglichkeiten. Entweder wird das wahrscheinlich

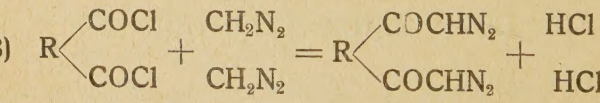
sehr unbeständige Diazoessigsäure-chlorid durch den in der ersten Phase der Reaktion frei werdenden Chlorwasserstoff in Chlor-acetylchlorid (Gl.6), umgewandelt, welches dann mit Diazomethan weiter zu Diazo-1-chlor-3-aceton reagiert.



Oder es bildet sich aus dem Diazoessigsäure-chlorid 1,3-Bisdiazo-aceton (Gl.7), und dieses wird gegen Ende der Reaktion halbseitig in Diazo-1-chlor-3-aceton überführt.

Die Keto-Gruppe, die nach den Untersuchungen Staudingers die Stabilität von aliphatischen Diazogruppen wesentlich erhöht, wird beim Bisdiazo-aceton von zwei Diazogruppen gleichzeitig beansprucht. Tritt nun auf der einen Seite unter Abspaltung von Stickstoff und Bildung von Chlor-diazo-aceton Chlorwasserstoff ein, so wird die andere Diazogruppe durch die alsdann verminderte Beanspruchung der Ketogruppe stabiler, so daß im Endstadium der Reaktion der Chlorwasserstoff hauptsächlich von noch vorhandenem Bisdiazo-aceton und Diazomethan verbraucht vird. Es treten also bei beiden Annahmen primär Verbindungen auf, die sich als Hauptprodukt unter Eintritt des Diazomethanrestes gebildet haben. Sie werden aber dann infolge ihrer Unbeständigkeit mit noch größerer Geschwindigkeit als das Diazomethan von dem nach Gl. 3 entstandenen Chlorwasserstoff zu den entsprechenden Chlorverbindungen umgewandelt.

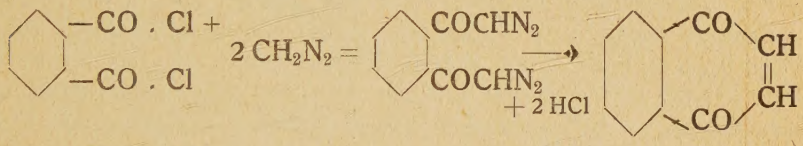
Nachdem ich so die Chloride von verschiedenen Monocarbonsäuren in ihrer Reaktion mit Diazomethan untersucht hatte, war es von Interesse, festzustellen, ob die gleiche Umsetzung auch mit Chloriden von Dicarbonsäuren eintritt, ob jede der Säurechloridgruppe für sich mit Diazomethan nach folgender Gl. 8 in die Diazoketongruppe übergeht:

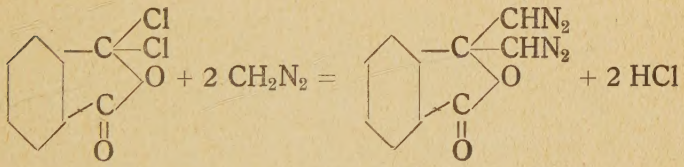


Bei Säurechloriden wie Terephtalylchlorid, deren aktive Gruppen räumlich weit entfernt sind, verläuft die Reaktion

normalerweise, indem an jede Säurechloridgruppe 1 Mol Diazomethan unter Austritt von Chlorwasserstoff herantritt, und ein weiteres Mol Diazomethan für den so gebildeten Chlorwasserstoff verbraucht wird. Es entsteht also aus Terephtalylchlorid bei einem Verbrauch von 4 Molen Diazomethan p-Di (diazoacetyl)-benzol, das sich in seinem chemischen Verhalten wie ein normales Diazoketon zeigt; jede der Diazoacetylgruppen gibt die gleichen spezifischen Reaktionen. Durch Eintritt von 4 Atomen Jod entsteht unter Abspaltung von Stickstoff p-Di (Dijodacetyl)-benzol.

Anders dagegen verläuft die Reaktion o-Phtalylchlorid mit Diazomethan. Ich hoffte zunächst auf diesem Wege einen Einblick in die Isomerieverhältnisse dieses Chlorids zu gewinnen, das als Dichlorid der Phtalsäure und als Dichlorphtalid wahrscheinlich Reaktionen nach diesen beiden Formeln geben konnte.

9) 

10) 

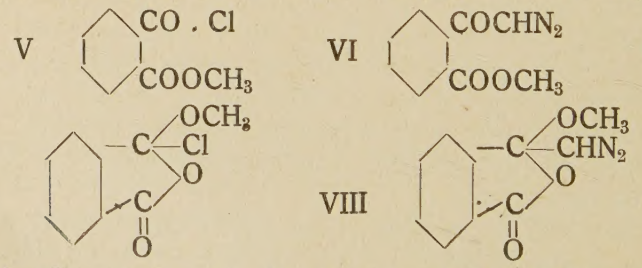
Nach Gleichung 9 war entsprechend der Umsetzung von Terepthalchlorid ein o-Di (diazo-acetyl)-benzol zu erwarten, das bei Abspaltung des Stickstoffs einen Ringschluß zu α-Naphtochinon geben konnte, während nach Gleichung 10 substituierte Phtalide entstehen konnten. Jedoch resultierten bei dieser Umsetzung, die in zahlreichen Versuchen bei den verschiedensten Bedingungen durchgeführt wurde, stets neben äußerst zersetzlichen Stoffen nur Verbindungen, deren Analysenwerte keinen Schluß auf ihre Zusammensetzung zuließen, sodaß es mir nicht möglich war, einen tieferen Einblick in den Reaktionsverlauf zu gewinnen.

Die Ursache zu diesem Verhalten konnte einerseits in der Unbeständigkeit des intermediär entstandenen o-Di(diazoacetyl)-benzols liegen, hervorgerufen durch die gegenseitige Beeinflussung der ortho-ständigen Diazoacetyl-Gruppen. Die Zerfallsprodukte dieses Diazostoffs konnten dann weiter mit Diazo-

methan reagiert oder sich polymerisiert haben. Daß die Umsetzung tatsächlich auch in dieser Weise vor sich gegangen war, ging daraus hervor, daß es mir möglich war, aus dem Reaktionsprodukt α-Naphtochinon in geringer Menge zu isolieren. Anderseits bestand die Möglichkeit, daß das Phtalylchlorid auch in der isomeren Phtalidform reagiert hatte (Gl. 10) und Reaktionsprodukte gegeben hatte, die zunächst wohl den Diazomethanrest gebunden hielten, sich dann aber, da sie als Phtalide nicht die aliphatische Diazoverbindungen stabilisierende CO-Gruppe aufweisen, sich unter Abgabe von Stickstoff zersetzt hatten.

Die Versuche mit Phtalylchlorid stellte ich daher einstweilen zurück, um an einem weniger verwickelten Falle die Isomerie der Phtalsäurederivate und Phtalide mittels der Reaktion mit Diazomethan zu untersuchen. Hierzu wurde das Phtalsäuremethylester-chlorid gewählt; dieses besitzt nur eine Säurechlorid-Gruppe, die als solche mit Diazomethan reagieren kann, und versprach daher einen übersichtlicheren Reaktionsverlauf. Daß dieses Chlorid auch in der isomeren Phtalidform auftreten kann, dafür sprechen die Erfahrungen bei den später zu behandelnden aromatischen Ketonsäurechloriden, die sich bei der Darstellung mit Thionylchorid stets in der Phtalidform bilden. Ferner wird die Tatsache, daß das Phtalsäuremethylester-chlorid[1]) leicht in Phtalsäureanhydrid und Chlormethyl zerfällt, am einfachsten durch die Phtalidformel erklärt.

Hiernach konnten bei der Reaktion dieses Chlorids mit Diazomethan zwei isomere Diazoverbindungen entstehen. Reagierte es als wahres Phtalsäurederivat (V), so war ω-Diazoacetophenon-o-carbonsäure-methylester (VI) zu erwarten, setzte es sich als Methoxy-chlor-phtalid (VII) um, so mußte Methoxy-phtalidyl-diazomethan (VIII) gebildet werden.

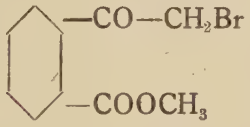


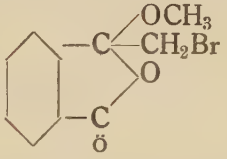
Bei der Umsetzung von Phtalsäuremethylester-chlorid mit Diazomethan erhielt ich als einheitliches Hauptprodukt eine

[1]) H. Meyer, M. 22, 578 (1901).

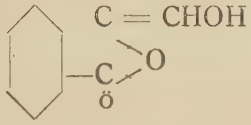
Verbindung, deren Analyse den Eintritt von einem Molekül Diazomethan unter Abspaltung von Chlorwasserstoff erwies. Die Umsetzung war also normalerweise verlaufen.

Ob nun dem vorliegenden Diazostoff Formel VI oder Formel VIII zuzuerteilen war, wurde dadurch zu entscheiden versucht, daß der Diazomethanrest durch Einwirkung von trocknem Bromwasserstoff in die CH_2Br-Gruppe überführt wurde. Aus VI mußte dann der bereits bekannte ω-Brom-acetophenon-o-carbonsäure-methylester (IX) entstehen. Diesen hatte Gabriel[1]) durch Verestern von Brom-acetophenon-o-carbonsäure mit Methylalkohol und Salzsäure erhalten. Nach seiner Vorschrift stellte auch ich diesen Ester dar, der die von Gabriel angegebenen Eigenschaften zeigte. Aus VIII mußte mit Bromwasserstoff Methoxy-brommethyl-phtalid gebildet werden (X).

IX 

X 

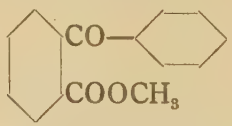
Der tatsächlich erhaltene Bromstoff schmolz nun 27° höher als der bekannte ω-Brom-acetophenon-o-carbonsäuremethylester (Fp. 62°); der Mischschmelzpunkt zeigte eine erhebliche Depression. Hieraus ist zu schließen, daß dem aus der Diazoverbindung mit Bromwasserstoff gebildeten Stoff die Phtalidformel (X) zukommt, woraus für die Diazoverbindung Formel (VIII) folgt. Auch das Verhalten des Diazostoffs gegen verdünnte Säure spricht sehr für seine Phtalidkonstitution. Während es bei den normalen Diazoketonen keine Schwierigkeiten bereitet, sie mit verdünnten wässrigen Halogenwasserstoffsäuren in die entsprechenden Halogenketone zu überführen, gelingt die Umwandlung der vorliegenden Diazoverbindung zum Bromstoff nur unter Ausschluß von Wasser bei Anwendung von trockenem Bromwasserstoff in Aether. Mit verdünnter wässriger Halogenwasserstoffsäure dagegen wird sofort reines Oxymethylen-phtalid gebildet. (XI).

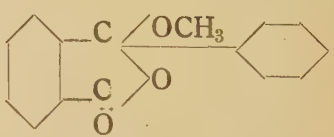
XI 

[1]) S. Gabriel, B. 40, 73 (1907).

Diese leichte Überführbarkeit des Diazostoffs in ein ausgesprochenes Phtalidderivat würde durch die Annahme der Formel (VI) nur schwer zu erklären sein. Liegt aber der Diazostoff bereits in der Phtalidform vor, so ist die Bildung von Oxymethylen-phtalid ohne weiteres verständlich. Dies bedeutet weiter, daß auch das Phtalsäuremethylester-chlorid als Methoxychlor-phtalid (VII) mit Diazomethan reagiert, was wie oben erwähnt, von vornherein nahe lag.

Bei den eben durchgeführten Versuchen wurde ohne weiteres vorausgesetzt, daß dem von Gabriel dargestellten ω-Brom-acetophenon-o-carbonsäure-methylester tatsächlich die Ketonsäurestruktur (IX) zukommt, woraus ich dann auf die Konstitution des Methoxy-brommethyl-phtalids schloß. Diese Voraussetzung bedurfte einer Prüfung im Zusammenhange mit dem allgemeinen Problem der Isomerie von aromatischen Keto-o-carbonsäureestern und Alkoxy-phtaliden, die H. Meyer[1]) besonders an den beiden o-Benzoyl-benzoesäuremethylestern untersucht hat. Bereits Haller und Guyot[2]) hatten die Möglichkeit zweier isomerer o-Benzoylbenzoesäure-methylester erörtert, ohne daß es ihnen möglich war, das andere Isomere zu fassen. Sie hatten stets nur einen Ester erhalten. Die Darstellung des isomeren Esters gelang H. Meyer[3]), als er das mit Thionylchlorid dargestellte Chlorid der o-Benzoylbenzoesäure, von ihm als Pseudo-Chlorid bezeichnet, mit Methylalkohol umsetzte. Der so erhaltene Methylester war von dem bereits bekannten verschieden, er schmolz höher, und zeigte keine Neigung sich in den isomeren, tiefer schmelzenden umzulagern. H. Meyers[4]) Vermutung daß dem tiefer schmelzenden der beiden Ester die Ketonsäureformel (XII), dem andern, auf obigem Wege dargestellten, höher schmelzenden die Alkoxy-phtalidstruktur (XIII), zugeschrieben werden muß, konnte von ihm auf folgende Weise bewiesen werden:

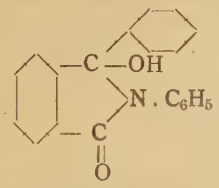
XII 

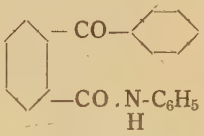
XIII 

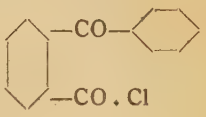
Bei der Umsetzung des oben erwähnten Pseudo-Chlorids der o-Benzoylbenzoesäure mit Anilin wurde ein Pseudo-Anilid

[1]) H. Meyer, M. 25, 475, 1177 (1904).
[2]) Haller, Guyot, Compt. rend. 129, 1213 (1900).
[3]) H. Meyer, M. 25, 477 (1904).
[4]) H. Meyer, M. 28, 1235 (1907).

erhalten, dem H. Meyer auf Grund dessen Reduktion zu Phenylphtalid-anilid die Formel (XIV) sicher zuweisen konnte.

XIV 

XV 

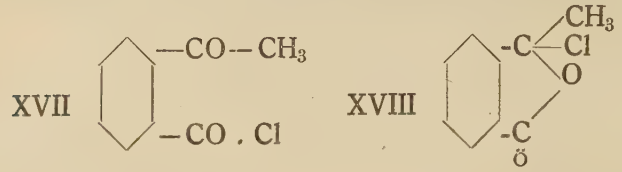
XVI 

Wurde hingegen das mit Phosphorpentachlorid dargestellte Chlorid der o-Benzoyl-benzoesäure, das mit Methylalkohol den tiefer schmelzenden der beiden o-Benzoyl-benzoesäure-methylester gibt, mit Anilin umgesetzt, so entstand ein isomeres Anilid von ganz anderen Eigenschaften. Letzteres war im Gegensatz zum Pseudo-Anilid in verdünnter Lauge unlöslich, zeigte also das Verhalten eines acylierten Anilins. Da sich hier sicher das wahre Anilid (XV) gebildet hatte, kommt dem mit Phosphorpentchlorid erhaltenen Chlorid der Charakter eines normalen Säurechlorids, (XVI) dem hieraus mit Methylalkohol erhaltenen tiefer schmelzenden Methylester schließlich die normale o-Ketonsäureester-Formel (XII) zu. Dem Pseudo-Chlorid wie dem daraus gewonnenen höher schmelzenden Methylester muß dann die Phtalidstruktur (XIII) zerteilt werden. Durch Bestimmung der Molekularrefraktionen der beiden Ester wurde dieses Ergebnis bestätigt[1]).

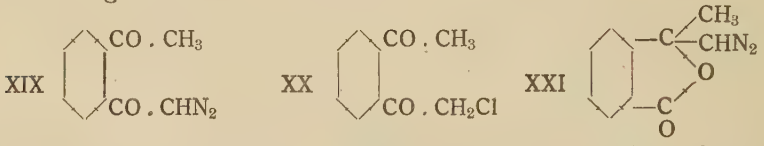
Diese Befunde H. Meyers wollte ich auf die Konstitutionsermittlung der beiden isomeren Methylester der ω-Bromacetophenon-o-carbonsäure übertragen. Die Konstitutionsermittlung über das Säureanilid auf die Brom-acetophenon-carbonsäure anzuwenden, und so die Formel des Gabriel'schen Esters sicher festzulegen, war wegen der Reaktionsfähigkeit des in α-Stellung zur Ketogruppe befindlichen Halogenatoms nicht möglich. Dagegen nahm ich an, daß sich zwei den beiden Estern analoge isomere Chloride darstellen lassen würden, die, mit Diazomethan umgesetzt, zwei zur Aufklärung dieser Isomerie geeignete Reaktionsprodukte liefern konnten. Da jedoch bei der Darstellung der ω-Bromacetophenon-o-carbonsäure-chloride die Gefahr bestand, daß das Bromatom durch Chlor ersetzt würde, sollten zunächst die isomeren Chloride (XVII) und (XVIII) der nicht halogenierten Acetophenon-o-carbonsäure mit Diazomethan umgesetzt werden.

[1]) G. Egerer, H. Meyer, M. 34, 91 (1913).

Ich glaubte, hierfür folgendes Reaktionsschema

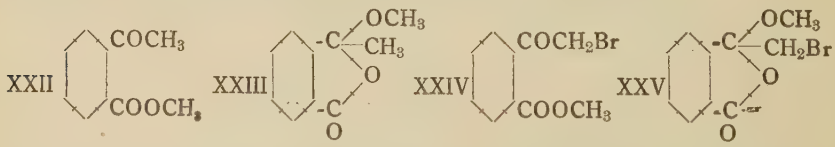


aufstellen zu können. Dem mit Phosphorpentachlorid erhaltenen Chlorid der Acetophenon-o-carbonsäure konnte nach H. Meyer die Formel (XVII), dem mit Thionylchlorid dargestellten Chlorid die Formel (XVIII) zukommen. Mit Diazomethan mußte das erstere Chlorid das Diazoketon (XIX) liefern, das nach Überführung in das entsprechende Halogenketon (XX) als Diketon Dihydrazone geben mußte.



Bei dem isomeren Diazostoff (XXI) aber, der aus dem Chlorid (XVIII) zu erwarten war, konnte infolge der Phtalidstruktur keine Ketogruppe nachweisbar sein.

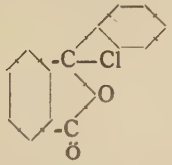
Wurde also auf diesem Wege die Konstitution der isomeren Acetophenoncarbonsäure-chloride eindeutig bestimmt, so war damit auch die Konstitution der aus ihnen mit Methylalkohol zu erhaltenden Methylester (XXII und XXIII) festgelegt, auf die dann durch nachträgliche Bromierung die vorher erwähnten isomeren Methylester der ω-Brom-acetophenon-o-carbonsäure (XXIV und XXV) zurückgeführt werden konnten.

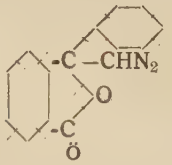


Zur vorherigen Orientierung über die Möglichkeiten dieser Reaktion ging ich zunächst von den beiden isomeren Chloriden der o-Benzoyl-benzoesäure aus, deren Konstitution ja bereits eindeutig bewiesen war, und versuchte diese mit Diazomethan umzusetzen, um die hierbei gewonnenen Erfahrungen dann auf die Reihe der Acetophenon-carbonsäurederivate anzuwenden.

Weist man also mit H. Meyer dem mit Thionylchlorid erhaltenen pseudo-Benzoyl-benzoesäurechlorid die Formel XXII

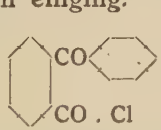
zu, so war, wenn überhaupt eine Reaktion mit Diazomethan eintrat, Phenyl-phtalidyl-diazomethan (XXVII) zu erwarten.

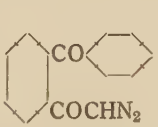
XXVI 

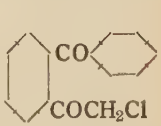
XXVII 

Es stellte sich jedoch heraus, daß keine Reaktion zwischen diesem pseudo-Chlorid und Diazomethan eintrat. Wahrscheinlich ist die Ursache für dieses Verhalten sterische Hinderung durch die benachbarte Phenylgruppe, da anderseits das pseudo-Chlorid der Acetophenon-o-carbonsäure mit Diazomethan reagiert.

Wenn auch das Verhalten des pseudo-Clorids der Benzoylbenzoesäure aus dieser Überlegung erklärlich ist, so war es sehr überraschend, daß das mit Phosphorpentachlorid erhaltene normale Chlorid[1]) (XXVIII) ebenfalls keine Verbindung mit Diazomethan einging.

XXVIII 

XXIX 

XXX 

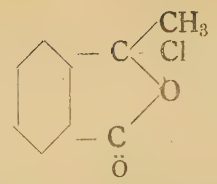
Die einzige Erklärung für dieses Verhalten dürfte auch hier in dem Auftreten einer sterischen Hinderung zu suchen sein. Theoretisch war bei dieser Reaktion o-Benzoyl-ω-diazo-acetophenon zu erwarten. dessen Ketonkonstitution nach Überführung in das o-Benzoyl-ω-chlor-acetophenon leicht nachweisbar sein mußte (XXIX und XXX).

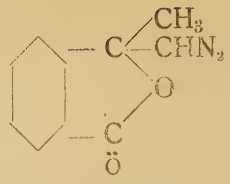
Die entsprechenden Versuche wurden auch bei den Chloriden der Acetophenon-o-carbonsäure angestellt. Entgegen den Angaben von Karlslake und Huston[2]) war es nicht möglich, mit Phosphorpentachlorid das normale Chlorid der Acetophenon-o-carbonsäure zu erhalten; statt dessen wurden nur phosphorhaltige Kondensationsprodukte gefaßt.

Das mit Thionylchlorid gewonnene pseudo-Chlorid der Acetophenon-o-carbonsäure (XVIII) reagierte dagegen mit Diazomethan unter Bildung eines äußerst instabilen Diazoproduktes (XXXI), das sich bei der Aufarbeitung unter N_2-Abspaltung polymerisierte.

---

[1]) Haller, Guyot, Bull. Soc. chim. France (3) 25, 54 (1896).
[2]) Karlslake, Huston, Journ. Amer. chem, Soc. 31, 481 (1909).

XVIII 

XXXI 

Wenn auch dieses Ergebnis die genaue Durchführung der oben geplanten Untersuchungen verhinderte, so ist doch die Unbeständigkeit dieses Diazostoffes nur durch seine Phtalidstruktur zu erklären. Denn nach dieser Formel ist dem Diazo-kohlenstoffatom keine Carbonyl-Gruppe benachbart, welche in den wirklichen Diazoketonen die Diazogruppe stabilisiert. Somit macht der Versuch es zum mindesten sehr wahrscheinlich, daß dem mit Thionylchlorid erhaltenen Chlorid der Acetophenon-o-carbonsäure die Phtalidformel zukommt. Nun erhielt ich aber aus diesem Chlorid mit Methylalkohol einen Methylester, der bei der Bromierung die höher schmelzende Form des ω-Brom-acetophenon-o-carbonsäure-methylesters gab. Somit wird für diesen Ester die Phtalidformel und dadurch für das nach Gabriel erhaltene Isomere die Ketonsäure-konstitution auch auf diesem Wege gestützt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß aromatische Carbonsäurechloride, bei denen in Ortho-stellung zur Carboxyl-Gruppe eine Keto- oder eine Carbonsäureester-Gruppe vorhanden ist, bei der Darstellung mit Thionylchlorid in Form von Chlor-phtaliden auftreten, die mit Diazomethan, falls keine sterischen Hinderungen auftreten, die entsprechenden Phtalidyl-diazomethan-Verbindungen geben. Ist bei diesen Diazostoffen die stabilisierende CO-Gruppe durch zwei an das dem Diazomethan-Rest benachbarten Kohlenstoffatom gebundene Sauerstoffatome ersetzt, so üben diese einen ähnlichen Einfluß aus, und diese Verbindungen zeigen eine Beständigkeit, welche der der normalen Acyl-diazomethane nahekommt. Ist aber nur das Ringsauerstoffatom des Phtalids an das betreffende Kohlenstoffatom gebunden, so reicht dieser Einfluß zur Stabilisierung nicht aus; diese Diazoverbindungen zeigen ein ähnliches Zerfallsbestreben wie die substituierten Diazomethane vom Typus $R.CH.N_2$.

Weiter versuchte ich, die Einwirkung von Diazomethan auf die Ketonsäuren selber zur Aufklärung ihrer Konstitution zu benutzen und festzustellen, ob sie in freiem Zustande in der

normalen Ketonsäureform oder als Oxyphtalide auftreten. Auf Grund der großen Reaktionsgeschwindigkeit, mit der Carbonsäuren durch Diazomethan in ihre Methylester überführt werden, war zunächst zu erwarten, daß die Ketonsäuren in derselben Form als Methylester fixiert werden können, in der sie frei auftreten, ohne daß bei dieser Methode der Veresterung eine Umwandlung der isomeren Formen auftritt. Je nach dem so der normale Ester oder der pseudo-Ester erhalten wurde, mußte man den Säuren selbst die eine oder die andere Formel zuschreiben.

Auf Grund des Tatsachenmaterials aber konnte ich keine allgemeine Gesetzmäßigkeit auffinden. So gibt Acetophenon-o-carbonsäure mit Diazomethan einen Methylester, der bei der Bromierung pseudo-Bromacetophenon-o-carbonsäuremethylester, also Methoxy-brommethyl-phtalid liefert. Die ω-Brom-acetophenon-o-carbonsäure selbst geht mit Diazomethan ebenfalls in Methoxybrommethyl-phtalid über. Dagegen entsteht aus o-Benzoylbenzoesäure mit Diazomethan der normale Ketonsäure-ester, wie H. Meyer[1]) fand und ich bestätigen konnte, obwohl für die o-Benzoyl-benzoesäure refraktometrische Messungen gerade die Oxy-phtalid-form sehr wahrscheinlich machen.

Es scheint nicht ausgeschlossen, daß es sich bei allen diesen Säuren um Gleichgewichte beider Formen handelt. Welche der beiden Formen im einzelnen Falle zur Reaktion kommt, hängt von der Versuchsanordnung ab, und auch von konstitutionellen Faktoren, die auf den ersten Blick mit dem eigentlichen Isomerieproblem in keinem Zusammenhange stehen. Dies zeigt sich in der Unberechenbarkeit bei der Veresterung mit Methylalkohol und Salzsäure. Während hierbei nach Gabriel[2]) aus ω-Brom-acetophenon-o-carbonsäure und nach Haller und Guyot[3]) aus o-Benzoylbenzoesäure die normalen Ketonsäureester entstanden, gab Acetophenon-o-carbonsäure, auf diese Weise verestert und dann bromiert, Methoxy-brommethyl-phtalid.

---

[1]) H. Meyer, M. 25 1193 (1904).
[2]) S. Gabriel, B. 40, 73 (1907).
) Haller, Guyot, Compt. rend. 129, 1215 (1899).

Experimenteller Teil.

Darstellung von ω-Diazo-acetophenon.

6 g reines Benzoylchlorid in 100 ccm abs. Aethers wurden allmählich unter Umschwenken in eine gekühlte Lösung von $2^1/_2$ Mol. Diazomethan in 300 ccm abs. Aethers (nach Pechmann aus Nitrosomethylurethan bereitet) eingetropft, wobei sofort lebhafte Stickstoffentwicklung einsetzte. Nach mehrstündigem Stehen wurde im Vakuum auf ca. 40 ccm eingeengt und auf -15^0 abgekühlt, wobei ein großer Teil des entstandenen ω-Diazo-acetophenons auskristallisierte. Durch weiteres Einengen der Filtrate, im ganzen 5mal, wurden bei -15^0 weitere Kristallisationen von reinem, chlorfreiem Diazo-acetophenon erhalten, Gesamtmenge 4,5 g, Schmp. 49°. Der letzte Rückstand bestand aus 1,5 g eines Gemisches von Diazo- und Chlor-acetophenon.

0,1264 g Sbst.: 20,4 ccm N (16°,755 mm, korr.)

$C_8H_6ON_2$ Ber. N 19,2 Gef. N 18,9

ω-Diazo-acetophenon wurde bereits von A. Angeli[1]) aus Amino-acetophenon, später von L. Wolff[2]) durch Einwirkung von Ammoniak auf Diazo-benzoyl-aceton dargestellt.

Erwärmen des Diazo-acetophenons mit verdünnter Schwefelsäure und Abkühlen gab glatt reines, wasserhaltiges Benzoylcarbinol, Schmp. 76°.

Bestimmung des bei der Umsetzung von Benzoylchlorid und Diazomethan gebildeten Chloracetophenons.

5 g Benzoylchlorid wurden wie oben in eine Lösung von $2^1/_2$ g Mol. eingetragen. Nach mehrstündigem Stehen wurde der Aether im Vakuum entfernt. Der kristalline Rückstand von Diazo-acetophenon mit der geringen Beimengung von Chloracetophenon wurde in 25 ccm Alkohol gelöst, mit einer gesättigten alkoholischen Lösung von o-Nitro-phenylhydrazin (ca. 15 ccm) und etwas Wasser versetzt und 2 bis 3 Stunden stehen gelassen. Das vorhandene Chloracetophenon hatte sich dann in Form seines dunkelroten, schwer löslichen o-Nitro-phenylhydrazons (Schmp. 149°) abgeschieden, während das Diazo-acetophenon weiter in Lösung blieb. Diazo-acetophenon für sich allein mit

[1]) A. Angeli. B. 26, 1715 (1893).
[2]) L. Wolff, A. 325, 141 (1902).

o-Nitrophenylhydrazin behandelt, gab unter den gleichen Versuchsbedingungen keinen Niederschlag. Die Menge des abgeschiedenen Chlor-acetophenon-hydrazons nahm auch nach einem Tage nicht mehr zu. Es wurden so 0,5 g Chlor-acetophenon nachgewiesen.

Der Versuch wurde nun auch in umgekehrter Reihenfolge geleitet. Zu 5 g Benzoylchlorid in aetherischer Lösung wurde eine Lösung von $2^1/_2$ Mol. Diazomethan in 300 ccm abs. Aether unter Kühlung langsam eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion, als ein weiterer Zusatz von Diazomethan keine Stickstoffentwicklung mehr zur Folge hatte, wurde die Lösung einige Zeit stehen gelassen, und dann der Aether im Vakuum entfernt. Das Reaktionsprodukt wurde unter den gleichen Bedingungen wie vorher mit o-Nitrophenylhydrazin umgesetzt. Die Menge des gebildeten Chlor-acetophenons betrug auch hier 0,5 g. Sie war also unabhängig von der Reihenfolge, in der Diazomethan und Säurechlorid zusammentraten.

Weitere Versuche wurden so durchgeführt, daß nur ein Mol Diazomethan in eine aetherische Lösung von 5 g Benzoylchlorid eingetragen wurde. Die Umsetzungsprodukte die noch unverändertes Benzoylchlorid enthielten, wurden wie vorher in alkoholisch-wässriger Lösung mit o-Nitrophenylhydrazin versetzt. Obwohl die Möglichkeit bestand, daß der aus dem überschüssigen Benzoylchlorid entstehende Chlorwasserstoff das in Lösung befindliche Diazo-acetophenon teilweise in Chlor-acetophenon überführte, wurden jedoch nur 0,6 g Chlor-acetophenon auf 5 g angewandtes Benzoylchlorid als Hydrazon isoliert.

Um alle sekundären Umwandlungen auszuschalten, wurde bei einem in derselben Reihenfolge vorgenommenen Versuche sogleich nach Beendigung der Reaktion in die aetherische Lösung trockenes Ammoniak eingeleitet, bis die Abscheidung von Ammoniumchlorid und Benzamid nicht mehr zunahm. Es wurde hiervon abfiltriert, der Aether entfernt, der Rückstand mit verdünntem Alkohol aufgenommen und mit o-Nitro-phenylhydrazin-Lösung versetzt. Hierbei wurden nur 0,17 g Chloracetophenon nachgewiesen.

Die in allen vier Versuchen erhaltenen o-Nitrophenylhydrazone des ω-Chlor-acetophenons zeigten ohne Reinigung sofort den richtigen Schmelzpunkt von 149^0 und gaben mit einer authentischen Probe des gleichen Hydrazons keine Depression beim Mischschmelzpunkt.

Darstellung von Diazo-aceton.

Dieses wurde von Angeli[1]) in geringer Menge aus Amino-aceton, später von Wolff[2]) durch Laugenspaltung von Diazo-acetylaceton erhalten; jedoch scheint auch Wolff nicht viel davon in Händen gehabt zu haben.

8 g reines Acetylchlorid in ca. 50 ccm abs. Aether wurden allmählich in eine Lösung von $2^1/_2$ Mol. Diazomethan in ca. 600 ccm abs. Aether eingetragen. Nach Stehen über Nacht und Verdampfen des Aethers wurde im Vakuum destilliert: Geringer Vorlauf Sdp.$_{13}$ 45—49°, nahezu Gesamtmenge gelbe Flüssigkeit Sdp.$_{13}$ 49°, beide chlorfrei; etwa 0,5 g brauner Zersetzungs-Rückstand.

Diazo-aceton erstarrt im Kohlensäure-Kältegemisch zu schwach gelben Kristallen, die bei —80° in Aether schwer löslich sind.

0,0790 g Sbst: 22,3 ccm N (17°, 752 mm, korr.)
$C_3H_4ON_2$ Ber. N 33,3 Gef. N 32,9.

Darstellung von Diazo-1-chlor-3-aceton.

Darstellung entsprechend dem Vorigen aus Chlor-acetylchlorid. Nach Verdampfen des Aethers geringer Vorlauf Sdp.$_{13}$ 70—74°; Hauptmenge gelbe Flüssigkeit, Sdp.$_{13}$ 75°; geringer kohliger Rückstand. Die Hauptmenge erwies sich durch Stickstoff-Bestimmung als Gemisch von ca. 75% Diazo-chlor-aceton und 25% α,α'-Dichlor-aceton, die sich durch Destillation nicht trennen ließen: selbst bei häufigem Fraktionieren wurde stets der gleiche Siedepunkt und keine an Stickstoff-Gehalt angereicherte Fraktion erhalten. Daß neben der Diazoverbindung nur α,α'-Dichlor-aceton vorlag, folgt daraus, daß mit starker Salzsäure alles in α,α'-Dichlor-aceton überging, welches nach Erstarren in der Kälte sofort den richtigen Schmp. 45° zeigte.

Zur Trennung wurde das gelbe Flüssigkeits-Gemisch in dem 6fachen Raumteil abs. Aethers gelöst und auf —80° abgekühlt, wobei die Diazoverbindung großenteils, nicht aber das Dichlor-aceton auskristallisierte. Das Diazo-chlor-aceton wurde so in hellgelben Kristallen erhalten, die durch schnelles Absaugen und Nachwaschen mit Aether von —80° größtenteils isoliert werden konnten. Schmp. +3°; bei Zimmertemperatur gelbe Flüssigkeit, Sdp.$_{13}$ 75°, gleich dem des obigen Gemisches.

0,0931 g Sbst: 18,7 ccm N (17°, 755 mm, korr.)
$C_3H_3ON_2Cl$ Ber. N 23,6 Gef. N. 23,4

[1]) A. Angeli, Gazz. chim. Ital. **24**, 370 (1894).
[2]) L. Wolff, A. **394**, 38 (1912).

Darstellung von Diazo-1-chlor-3-aceton aus Phosgen und Diazomethan.

In eine aetherische Diazomethan-Lösung (ca $4^1/_2$ Mol.) wurde unter Eiskühlung der Dampf von 3 ccm Phosgen aus einer Glasmeßbombe eingeleitet, wobei sofort Reaktion eintrat. Nach Stehen über Nacht hatten sich rötlich-gelbe Flocken in geringer Menge angesetzt. Von diesen wurde abfiltriert, der Aether vorsichtig verdampft, und das zurückbleibende Oel im Vakuum destilliert. Die Hauptmenge ging hierbei bei 12 mm zwischen 70 und 75° über. Im Kolben blieb ziemlich viel brauner gummiartiger Rückstand, der wahrscheinlich durch Überhitzung des Diazostoffs entstanden war. Die Hauptmenge wurde rektifiziert und ging nach geringem Vorlauf konstant bei 12 mm und 74° über. Mit starker Salzsäure wurde aus dem gelben Oel α,α'-Dichlor-aceton vom Schmp. 45° erhalten.

Demnach entsteht auch bei dieser Reaktion Diazo-1-chlor-3-aceton. Im Eiskochsalzgemisch konnte es zur Erstarrung gebracht werden. Gelbe Blättchen.

Darstellung von p-Di-(diazo-acetyl)-benzol.

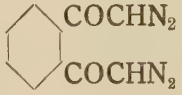
Zu einer gekühlten Diazomethan-Lösung (ca $4^1/_2$ Mol.) wurden 3 g Terephtalyl-chlorid in ca. 50 ccm Aether langsam hinzugegeben. Bald nach Beginn der Reaktion schied sich eine hell-gelbe, glänzende Kristallmasse von p-Di-(diazo-acetyl)-benzol ab, die beim Verdampfen des Aethers noch vermehrt wurde. Zers. bis 175° unter Verpuffen. Trotzdem das Reaktionsprodukt zweimal aus Methylalkohol und einmal aus siedendem Aether umkristallisiert wurde, konnte es nicht ganz chlor-frei erhalten werden, was wahrscheinlich durch die Anwesenheit eines halbseitigen Chlorketons hervorgerufen wird. Letzteres ist infolge der ähnlichen Löslichkeits-Verhältnisse von dem reinen Diazoprodukt nicht zu trennen. Der gefundene Stickstoffwert war um 2,5% zu niedrig. Der Diazostoff wurde daher in die entsprechende Tetrajodverbindung überführt.

Hierzu wurden 0,3 g p-Di-(diazo-acetyl)-benzol in 150 ccm Chloroform gelöst und eine Lösung der berechneten Menge Jod in 50 ccm Cloroform hinzugegeben, bis die Jodfarbe auch beim Erwärmen eben stehen blieb. Beim Abkühlen schieden sich kleine hellgelbe Kristalle ab, die einmal aus viel Methylalkohol umkristallisiert wurden. Schmp. 210° unter langsamer Zersetzung und Abgabe von Jod-Dampf.

0,0998 g Sbst.: 0,0655 g CO_2; 0,0095 g H_2O; 0,0763 g J

$C_{10}H_6O_2J_4$,	Ber.	C 18,0	H 0,9	J 76,3
	Gef.	17,9	1,1	76,5

Der Eintritt von 4 Atomen Jod anstelle von 4 Atomen Stickstoff war hiermit bewiesen, so daß dem Diazostoff die Formel



zukommen muß.

Mit konz. Salzsäure ging der Diazostoff in das entsprechende Chlorketon (Schmp. 172°) über.

Einwirkung von Diazomethan auf Phtalylchlorid.

5 g Phtalylchlorid in 50 ccm Aether wurden langsam bei guter Kühlung zu einer Lösung von $4^1/_2$ Mol. Diazomethan in 500 ccm Aether zugegeben. Es setzte bald Reaktion unter lebhafter Stickstoffentwicklung ein, wobei sich die Lösung rotbraun färbte. Nach Verdampfen des Aethers im Vakuum blieb ein rotbraun gefärbtes Öl zurück, das sich bereits nach kurzer Zeit unter Abgabe von Stickstoff langsam zersetzte. Durch Säuren, mit denen sofort lebhafte Stickstoffentwicklung auftrat, konnte dieses Öl nicht in eine kristalline Substanz überführt werden. Bei der Destillation des Rohproduktes im Vakuum, die unter vollkommener Zersetzung verlief, wurde ein dunkelbraunes Öl isoliert. Es wurde in wenig Methylalkohol gelöst, Beim Abkühlen der Lösung kristallisierten kleine gelbe Nadeln vom Schmp. 126° aus. Der Mischschmelzpunkt mit einer Probe von α-Naphtochinon gab keine Depression. Es lag offenbar α-Naphtochinon vor, das sich durch Stickstoffabgabe aus dem intermediär entstandenen o-Di (diazoacetyl)—benzol in sehr geringer Menge gebildet hatte.

Der eingangs beschriebene Versuch wurde noch unter den verschiedensten Abänderungen der Temperatur, der Konzentration des Säurechlorids und des Diazomethans wiederholt durchgeführt, ohne daß ein kristalliner oder unzersetzt destillierbarer Diazostoff gefaßt werden konnte.

Dagegen wurden kristalline Produkte gefaßt, als umgekehrt in eine Lösung von 5 g Phtalylchlorid in 20 ccm abs. Aether eine stark gekühlte Lösung von 2 Mol. Diazomethan in 200 abs. Aethers tropfenweise unter Umschütteln eingetragen wurde. Die Lösung färbte sich hierbei rotgelb und schied eine geringe

Menge eines gelben kristallinen Produktes ab, das chlorfrei war. Es schmolz, einmal aus Methylalkohol umkristallisiert, bei 176°. Da es mit Säuren sofort Stickstoff entwickelte, mußte ein Diazostoff vorliegen. Außerdem konnte aus dem Reaktionsprodukt ein in Methylalkohol schwer lösliches, stickstoffreies Produkt vom Schmp. 220° isoliert werden. Es wurde versucht, auf Grund des Stickstoffgehaltes des Diazostoffs, der zu 8,7,9,1 und 8,4% gefunden wurde, eine Formel für diesen aufzustellen.

Da dies zu keinem brauchbaren Ergebnis führte, wurde der Diazostoff in Chloroform mit Jod umgesetzt, bis bei einer weiteren Zugabe von Jod dessen Farbe eben stehen blieb. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde ein gelblicher, halogenhaltiger Stoff vom Schmp. 210° erhalten. Aber auf seine Zusammensetzung hin, die zu 38,9% C, 2,6% H, und 41,8% J gefunden wurde, konnte ebenfalls nichts über seine Konstitution ausgesagt werden.

Auch die Analyse des stickstoff-freien Produktes vom Schmp. 220°, die für C 60,9% und für H 4,5% ergab, ermöglichte keinen Einblick in den Reaktionsverlauf.

Einwirkung von Diazomethan auf Phtalsäuremethylester-chlorid und Darstellung von Methoxy-phtalidyl-diazomethan.

5 g Phtalsäuremethylester-chlorid, das durch Chlorierung von sauerem Phtalsäure-methylester mit Thionylchlorid[1]) dargestellt worden war und durch schwaches Erwärmen im Vakuum von anhaftendem Thionylchlorid sorgfältig befreit worden war, wurde, in Aether gelöst, in eine Lösung von $2^1/_2$ Mol. Diazomethan unter guter Kühlung eingetragen, wobei sofort die Umsetzung eintrat. Nach zweistündigem Stehen wurde der Aether im Vakuum entfernt. Das zurückbleibende gelbe, kristalline Produkt (ca. 5 g) wurde in der Kälte in wenig Methylalkohol gelöst, wobei das gesamte Methoxy-phtalidyl-diazomethan mit gelber Farbe leicht in Lösung ging. Ungelöst blieb 0,5 g Oxymethylen-phtalid (Schmp. 147°). Dieses wurde auf Grund seines Schmelzpunktes und der Schmelzpunkte des Phenylhydrazons (Schmp. 180°) und des Oxims (Schmp. 152°), die mit denen von Gabriel[2]) angegebenen übereinstimmten, identifiziert. Die Analyse zeigte ebenfalls die für Oxymethylen-phtalid geforderten Werte.

[1]) H. Meyer M. 22 578 (1901).
[2]) S. Gabriel, B. 40, 75 (1907).

0,1263 g Sbst.: 0,3091 g CO_2; 0,0442 g H_2O
$C_9H_6O_3$ Ber. C 66,7 H 3,7
Gef. 66,7 3,9

Die methylalkoholische Lösung von Methoxy-phtalidyl-diazomethan schied dieses beim scharfen Abkühlen in gelben glänzenden Blättchen vom Schmp. 57—58° aus.

0,1235 g Sbst.: 14,6 ccm N (18°, 745 mm, korr.)
$C_{10}H_8O_3N_2$, Ber. N 13,7 Gef. N 13,7

Durch Einwirkung von verdünnten Halogenwasserstoffsäuren wurde unter lebhafter Stickstoffentwicklung immer Oxymethylen-phtalid erhalten, im Gegensatz zu den normalen Diazoketonen, die hierbei α-Halogenketone geben.

Darstellung von Methoxy-brommethyl-phtalid.

Um die Diazogruppe durch Bromwasserstoff zu ersetzen, war es nötig unter Ausschluß von Wasser zu arbeiten. Zu 5 g Methoxy-phtalidyl-diazomethan, die in abs. Aether gelöst war, wurde in kleinen Anteilen unter Kühlung eine Lösung von trockenem Bromwasserstoff in abs. Aether zugegeben, bis keine Stickstoffentwicklung mehr auftrat und die Lösung farblos geworden war. Nach Verdampfen des Aethers blieb neben wenig Oxymethylen-phtalid das Methoxy-brommethyl-phtalid zurück; es wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Aether rein gewonnen; ca. 3 g, Schmp. 88—89°

0,1237 g Sbst.: 0,2189 g CO_2; 0,0443 g H_2O; 0,0329 g Br
$C_{10}H_9O_3Br$ Ber. C 46,6 H 3,5 Br. 31,1
Gef. 46,9 3,9 30,8

Der Mischschmelzpunkt mit einer Probe von ω-Brom-acetophenon-o-carbonsäure-methylester, der nach Gabriel[1]) durch Verestern von ω-Brom-acetophenon-o-carbonsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff dargestellt wurde und den dort angegebenen Schmp. 62° besaß, zeigte eine erhebliche Depression. Das Gemisch schmolz bei 37°. Die beiden Stoffe sind daher keinesfalls identisch.

Darstellung von Methoxy-chlormethyl-phtalid.

In gleicher Weise wurde Methoxy-phtalidyl-diazomethan mit trockenem Chlorwasserstoff in abs. Aether umgesetzt. Neben Oxymethylen-phtalid entstand hauptsächlich Methoxy-chlormethyl-

[1]) S. Gabriel, B. 40, 73 (1907).

phtalid; es wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Aether rein erhalten. Schmp. 102°.

0,1211 g Sbst.: 0,2523 g CO_2; 0,0468 g H_2O; 0,0204 g Cl

$C_{10}H_9O_3Cl$	Ber. C 56,5	H 4,3	Cl 16,7
	Gef. 56,8	4,3	16,8

Der hierzu isomere ω-Chlor-acetophenon-o-carbonsäure-methylester hat den Schmp. 78—79°; er wurde von Zincke und Cooksey[1]) aus der ω-Chlor-acetophenon-o-carbonsäure durch Verestern mit Methylalkohol und Salzsäure erhalten.

Reduktion von Methoxy-phtalidyl-diazomethan zu Methoxy-formyl-phtalid-hydrazon.

Methoxy-phtalidyl-diazomethan wurde in wenig Alkohol unter Zugabe von einigen Tropfen wässrigen Ammoniaks gelöst. In die Lösung wurde so lange Schwefelwassertsoff eingeleitet, bis eine Probe mit Säure keine Stickstoffentwicklung mehr gab, die Diazoverbindung also vollständig zum Hydrazon reduziert war. Beim Ankratzen fiel in derben, glänzenden Kristallen das Reduktionsprodukt, Methoxy-formylphtalid-hydrazon, aus. Es wurde zur Reinigung vom Schwefel aus viel Benzol 2 Mal umkristallisiert. Schmp. 179° unter Zersetzung.

Beim Erhitzen des Hydrazons mit 2n-Natronlauge tritt intensive Rotfärbung auf, dann Zersetzung unter Stickstoffentwicklung.

0,1180 g Sbst.: 13,8 ccm N (18°, 753 mm, korr.)
0,1200 g Sbst.: 0.2560 g CO_2; 0,0537 g H_2O

$C_{10}H_{10}O_3N_2$	Ber. C 58,2	H 4,9	N 13,6
	Gef. 58,2	5,0	13,6

Einwirkung von Diazomethan auf Phtalsäure-anhydrid.

6 g Phtalsäure-anhydrid, das vorher geschmolzen und aus Benzol in feinen Kristallen gewonnen wurde, wurde in kleinen Anteilen in eine Lösung von $2^1/_4$ Mol. Diazomethan in 300 ccm Aether abs. eingetragen. Die Reaktion, die unter steter Gasentwicklung verlief, war nach ca. 4 Stunden beendet. Nach Verdampfen des Aethers im Vakuum blieb ein dunkelgelbes, stickstoffhaltiges Oel zurück, das auch nach längerer Zeit nicht kristallisierte. Mit verdünnten Säuren bildete sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung neben etwas öligen Zersetzungsprodukten Oxymethylenphtalid. Bei der Umsetzung mit aetherischer

[1]) Th. Zincke, Thom. Cooksey, A. 255, 390 (1889).

dem zurückbleibenden Chlorid wurde durch Zersetzen mit Wasser sofort reine o-Benzoyl-benzoesäure erhalten.

Einwirkung von Diazomethan auf Acetophenon-o-carbonsäure-pseudo-chlorid.

Das pseudo-Chlorid wurde durch Erwärmen von Acetophenon-o-carbonsäure mit Thionylchlorid dargestellt. Sobald sich die Säure vollständig aufgelöst hatte und keine Salzsäure beim Erwärmen mehr entwich, wurde das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum durch schwaches Erwärmen entfernt. Das pseudo-Chlorid ist ein farbloses, leicht zersetzliches Oel. Um seine Konstitution zu klären, wurde es mit Methylalkohol in den pseudo-Methylester überführt. Nach Entfernung des überschüssigen Methylalkohols wurde dieser Ester in Chloroform gelöst und nach Zugabe von 2 Mol. Brom erwärmt. Es setzte bald lebhafte Bromwasserstoffentwicklung ein, wobei die Lösung farblos wurde. Aus der Chloroformlösung wurde ein halogenhaltiges Oel erhalten, das beim Anreiben mit etwas Methylalkohol nach einiger Zeit kristallin wurde. Schmp. 87°. Der Mischschmelzpunkt mit Methoxy-brommethyl-phtalid war ohne Depression. Es liegt also auch hier Methoxy-brommethyl-phalid vor, wodurch die Phtalidform des Acetophenon-carbonsäure-pseudochlorids erwiesen ist.

5 g Acetophenon-carbonsäure-pseudo-chlorid in abs. Aether wurden in eine Lösung von $2^1/_2$ Mol. Diazomethan eingetragen. Es trat eine lebhafte Reakion ein. Nach Verdampfen des Aethers im Vakuum blieb ein gelbes Oel zurück, das sich unter Abgabe von Stickstoff langsam zersetzt.

Durch Erwärmen auf ca. 100° konnte der Zerfall sehr beschleunigt werden. Es entstand hierbei ein gelbliches Polymerisationsprodukt,welches bei 250° noch nicht geschmolzen war. Mit Säuren wurde das Diazoprodukt sofort unter heftiger Gasentwicklung zersetzt. Beim Versuch, durch Umkristallisieren aus dem Oel einen festen Stoff zu isolieren, trat ebenfalls Zersetzung ein.

Weitere Bildungsweisen von Methoxy-Brom-methyl-phtalid.

Acetophenon-o-carbonsäure wurde in eine ätherische Diazomethanlösung eingetragen, wobei unter lebhafter Stickstoffent-

Bromwasserstoffsäure resultierte unter Stickstoffentwicklung ein braunes halogenhaltiges Oel, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Bei der Reduktion mit Schwefelwasserstoff, die in derselben Weise wie beim Methoxy-phtalidyl-diazomethan durchgeführt wurde, wurde dsselbe Reduktionsprodukt wie oben erhalten. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol zeigte es den Schmp. 179° unter Zersetzung. Der Mischschmelzpunkt mit Methoxy-formyl-phtalid-hydrazon zeigte keine Depression. Das vorliegende Reduktionsprodukt ist offenbar mit dem aus Methoxy-phtalidyl-diazomethan erhaltenen identisch.

Bei der Einwirkung von heißer 2n-Natronlauge trat wie oben nach intensiver Rotfärbung unter Abspaltung von Stickstoff Zersetzung ein.

0,1251 g Sbst.: 15,0 ccm N (20°, 745 mm, korr.)
$C_{10}H_{10}O_3N_2$ Ber. N 13,6 Gef. N 13,7

Einwirkung von Diazomethan auf o-Benzoyl-benzoesäure-pseudo-chlorid.

5 g pseudo-Chlorid, das durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzoyl-benzoesäure dargestellt wurde[1]) und im Vakuum sorgfältig von anhaftendem Thionylchlorid gereinigt worden war, wurde in abs. Aether gelöst und in eine gekühlte Lösung von $2^1/_2$ Mol. Diazomethan eingetragen. Auch nach längerem Stehen, als die Lösung Zimmertemperatur angenommen hatte, konnte keine Einwirkung beobachtet werden. Das Diazomethan konnte unverändert abdestilliert werden und das zurückbleibende Chlorid mit Methylalkohol in den pseudo-Methylester[1]) vom Schmp. 85° überführt werden.

Einwirkung von Diazomethan auf das normale o-Benzoyl-benzoesäure-chlorid.

3 g Benzoyl-benzoesäure-chlorid, das nach Haller, Guyot[2]) aus o-Benzoyl-benzoesäure mit Phosphorpentachlorid dargestellt worden war, wurde in abs. Aether zu $2^1/_2$ Mol. Diazomethan zugegeben.

Selbst beim Erwärmen der Reaktionslösung bis zur Temperatur des siedenden Aethers fand keine Umsetzung statt. Aus

[1]) H. Meyer, M. 25, 478 (1904).
[2]) Haller, Guyot, Bull. Soc. chim. France, (3) 25, 54 (1896)

wicklung die Methylierung vor sich ging. Nach Verdampfen des Aethers wurde der zurückbleibende farblose, ölige Ester in Chloroform gelöst und mit 2 Mol. Brom auf dem Wasserbade erwärmt. Es setzte bald heftige Bromwasserstoff-Entwicklung ein, und die Lösung wurde farblos. Nachdem das Chloroform abdestilliert worden war, blieb ein Öl zurück, das beim Verreiben mit Methanol kristallin wurde. Schmp. 88°. Mit Methoxybrommethyl-phtalid trat keine Schmelzpunkts-Depression auf.

Acetophenon-o-carbonsäure wurde mit methylalkoholischer Salzsäure 2 Tage stehen gelassen. Die Lösung wurde mit Wasser und verdünnter Natriumcarbonatlösung versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Der aus der getrockneten aetherischen Lösung gewonnene flüssige Ester wurde wie oben bromiert, wobei Methoxy-brommethyl-phtalid entstand. Schmp. 88—89°. Durch Mischschmelzpunkt wurde die Identität nachgewiesen.

Nach Gabriel[1]) dargestellte Brom-acetophenon-o-carbonsäure wurde wie oben mit Diazomethan methyliert; es wurde auch hierbei Methoxy-brommethyl-phtalid erhalten. Schmp. 89°.

Dagegen gab ω-Brom-acetophenon-o-carbonsäure, nach Gabriel[1]) mit Methylalkohol und Salzsäure verestert, den normalen Ketonsäureester. Schmp. 62°.

[1]) S. Gabriel, B. 40, 73, (1907)

Lebenslauf.

Ich, Joachim Amende, wurde am 13. November 1905 zu Freistadt (Mähren) als Sohn des jetzt verstorbenen Hüttendirektors Anton Amende und seiner Ehefrau Margarete Amende, geb. Kahnert, geboren. Vom Jahre 1914 an besuchte ich das König Wilhelms-Gymnasium, das ich Ostern zu Breslau 1923 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Im April 1923 begann ich mein Chemie-Studium an der Schlesischen Friedrich Wilhelms-Universität zu Breslau. Mein anorganisches Verbandsexamen legte ich S.S. 1926 ab, das organische W.S. 1927/28. Von Januar 1928 bis Juli 1929 war ich mit der Abfassung vorliegender Arbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. F. Arndt beschäftigt.

Herrn Prof. Dr. F. Arndt möchte ich auch an dieser Stelle meinen Dank für zahlreiche Anregungen und seine ständige Förderung aussprechen.

Buchdruckerei Otto Musil, Königszelt.